

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-072646

(43)Date of publication of application : 21.03.2001

(51)Int.Cl.

C07C 69/653

C08F 20/26

G02B 1/11

G02B 6/44

(21)Application number : 11-248676

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1999

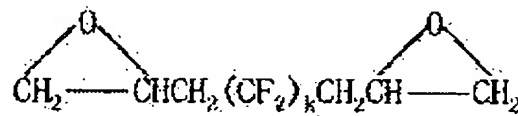
(72)Inventor : OKUBO TORU
YOSHIHARA TOSHIAKI

(54) FLUORINE-CONTAINING POLYFUNCTIONAL (METH)ACRYLIC ACID ESTER AND MATERIAL HAVING LOW REFRACTIVE INDEX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new fluorine-containing polyfunctional (meth)acrylic acid ester exhibiting high surface hardness and low refractive index after crosslinking polymerization and useful as a raw material component of an antireflection film, a cladding material for optical fiber, etc.

SOLUTION: The objective compound is expressed by the formula: CH₂(OR₁)CH(OR₂)-Rf-CH(OR₃)CH₂(OR₄) [Rf is a fluoroalkyl group having ≥2 fluorine atoms; R₁ to R₄ are each hydroxy, (meth)acryloyl or CONHR₅ [R₅ is (meth)acryloyl or 2-(meth)acryloyloxyethyl]], e.g. the compound of the formula: CH₂=C(CH₃)CONHCOOCH₂CH(OCONHCOC(CH₃)=CH₂(CF₂)_k-CH₂CH(OCONHCOC(CH₃)=CH₂)CH₂OCONHCOC(CH₃)=CH₂. The fluorine-containing polyfunctional (meth)acrylic acid ester of formula, concretely the exemplified compound of formula can be produced by hydrolyzing a fluorine-containing diepoxide of formula in the presence of a catalyst to obtain a 1,2-diol of the formula: HOCH₂CH(OH)CH₂(CF₂)_kCH₂CH(OH)CH₂OH and reacting the product with methacryloyl isocyanate of the formula: CH₂=C(CH₃)CONCO.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72646

(P2001-72646A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 7 C 69/653		C 0 7 C 69/653	2 H 0 5 0
C 0 8 F 20/26		C 0 8 F 20/26	2 K 0 0 9
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 6/44	3 0 1 A 4 H 0 0 6
6/44	3 0 1	1/10	A 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-248676

(22) 出願日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 大久保 透

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 吉原 俊昭

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

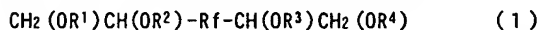
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルおよび低屈折材料

(57) 【要約】

【課題】 簡便な方法で合成可能な架橋重合後に高い表面硬度と低屈折率を示す含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルおよび低屈折率材料を提供することを目的とする。

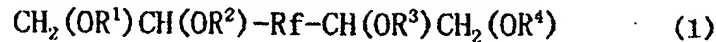
【解決手段】 下記一般式 (1) で示される含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルである。



(R f はフッ素原子を2以上有するフルオロアルキル基を示す。R₁、R₂、R₃、R₄は水酸基または (メタ) アクリロイル基または CONHR₅ 基を示し、これらのうち少なくとも二つは CONHR₅ 基である。R₅ は (メタ) アクリロイル基または 2- (メタ) アクリロイルオキシエチル基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表される含フッ素多官



(Rfはフッ素原子を2以上有するフルオロアルキル基を示す。R1、R2、R3、R4は水酸基または(メタ)アクリロイル基またはCONHR5基を示し、これらのうち少なくとも二つはCONHR5基である。R5は(メタ)アクリロイル基または2-(メタ)アクリロイルオキシエチル基を示す。)

【請求項2】前記一般式(1)において、R1、R2のうち少なくとも一つが(メタ)アクリロイル基であり、且つ、R3、R4のうち少なくとも一つが(メタ)アクリロイル基であることを特徴とする請求項1記載の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル。

【請求項3】前記一般式(1)において、Rfが炭素数2~12の直鎖状あるいは分岐状フルオロアルキル基であることを特徴とする請求項1または2記載の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル。

【請求項4】前記一般式(1)で表される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも有効成分として含有する組成物を重合硬化して形成される低屈折材料。

【発明の詳細な説明】

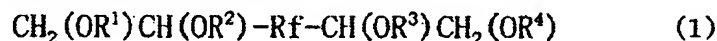
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋重合後に高い表面硬度と低屈折率を示し、反射防止膜や光ファイバーのクラッド材料等の原料成分として利用できる含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルおよび低屈折材料に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素原子は大きな電気陰性度と小さな分極率を有するため、フッ素-他原子間の結合は外界電場による動的分極が小さく、フッ素原子を含む化合物は低い屈折率を示す。近年、反射防止膜や光ファイバーのクラッド材料等の低屈折率材料として、このフッ素化合物が盛んに応用されてきている。例えば、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル重合体、テトラフルオロエチレン重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体等の光ファイバーへの応用が報告されている

(特開昭59-4203号公報、特開昭59-9811



(Rfはフッ素原子を2以上有するフルオロアルキル基を示す。R1、R2、R3、R4は水酸基または(メタ)アクリロイル基またはCONHR5基を示し、これらのうち少なくとも二つはCONHR5基である。R5は(メタ)アクリロイル基または2-(メタ)アクリロイルオキシエチル基を示す。)

【0005】また、請求項2記載の発明は、前記一般式

能(メタ)アクリル酸エステル。

【化1】

6号公報、特開昭59-147011号公報等参照)。また、脂肪族環構造を有する非結晶パーフルオロ樹脂等の溶媒可溶性の低屈折率含フッ素重合体の反射防止反射防止フィルムへの応用が報告されている(特平6-18705号公報、特平6-114023号公報等参照)。しかし、これらの含フッ素化合物は非架橋性であるため、重合体の表面硬度は低く、耐摩耗性、耐擦傷性に劣るという欠点を有している。これに対し、含フッ素単官能(メタ)アクリル酸エステルまたは含フッ素2官能(メタ)アクリル酸エステルと、非含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを架橋重合させ、表面硬度を向上させる試みがなされている(特昭58-105943号公報、特昭62-199643号公報、特昭62-250047号公報等参照)。しかし、含フッ素単官能(メタ)アクリル酸エステルと多官能(メタ)アクリル酸エステルは任意の割合で混合せず、また、含フッ素2官能(メタ)アクリル酸エステルは多官能(メタ)アクリル酸エステルと任意の割合で混合するもののフッ素含有量を増やすと架橋密度が低下してしまう。これに対し、2つ以上の官能基をもつ含フッ素アクリレートを合成し、低屈折率と表面強度を両立する試みが報告されているが、生成物を精製するためにカラムを用いた煩雑な分離操作が必要であるという問題点を有する(特平9-301925号公報、特平10-182558号公報等参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の技術的課題を解決しようとするものであり、より簡便な方法で合成可能な架橋重合後に高い表面硬度と低屈折率を示す含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルおよび低屈折率材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための請求項1記載の発明は、下記一般式(1)で示される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルである。

【化2】

(1)において、R1、R2のうち少なくとも一つが(メタ)アクリロイル基であり、且つ、R3、R4のうち少なくとも一つが(メタ)アクリロイル基であることを特徴とする請求項1記載の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルである。

【0006】また、請求項3記載の発明は、前記一般式(1)において、Rfが炭素数2~12の直鎖状あるいは

10

20

30

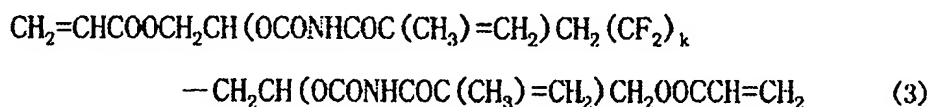
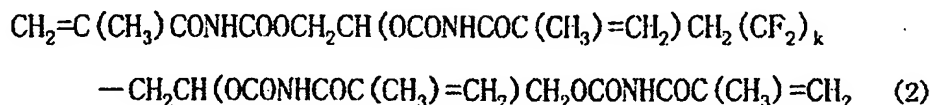
40

50

は分岐状フルオロアルキル基であることを特徴とする請求項1または2記載の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルである。

【0007】また、請求項4記載の発明は、前記一般式で(1)で表される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも有効成分として含有する組成物を重合硬化して形成される低屈折材料である。

【0008】



【0010】上記一般式(2)及び(3)において、kは2～12の整数であるが、屈折率を効果的に低減し、かつ優れた表面硬度を得るために4～10とするのが好ましい。

【0011】本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを合成する方法を以下に示す。前記一般式(2)で示される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エ

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。前記一般式(1)で示される本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルとして、例えば下記一般式(2)及び一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

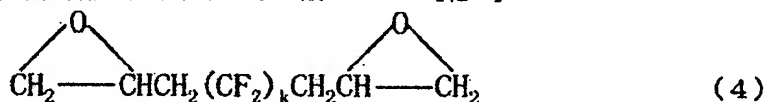
【0009】

【化3】

ステル化合物は、下記一般式(4)で示される含フッ素ジエポキシドを触媒存在下で加水分解し、下記一般式(5)で示される1, 2ジオールを生成させ、次に、この生成物を下記式(6)で示されるメタクリロイルイソシアネートと反応させることにより得られる

【0012】

【化4】



【0013】さらに、前記一般式(2)で示される化合物の合成方法を詳細に説明する。

(a) 含フッ素ジエポキシドの加水分解

含フッ素ジエポキシドは加水分解により前記一般式

(5)に示す化合物を与える。原料仕込み比は含フッ素ジエポキシド1molに対しH₂O2～20mol、好ましくは4～10molである。また、反応を促進するために触媒が用いられ、例えば、ピリジン、イソキノリン、N,Nジメチルシクロヘキシルアミン、ピコリン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,Nジメチルアニリン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、3フッ化ホウ素等が用いられる。触媒添加量は系により異なるが、原料混合物に対して、0.1～15重量%、好ましくは0.3～5重量%である。反応温度は系により

異なるが、好ましくは50℃～130℃である。反応時間は系により異なるが、好ましくは2～80時間である。生成物は触媒や過剰のH₂Oを含むが、これらは各種処理により除去することが可能である。処理としては例えば、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ性水溶液による洗浄や、ジエチルエーテル等の溶媒を用い生成物を抽出したのち、有機相を硫酸マグネシウム等を用い脱水処理する操作等が挙げられる。

【0014】(b) 前記(a)で得られる反応生成物とメタクリロイルイソシアネートの反応

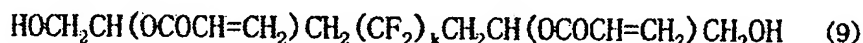
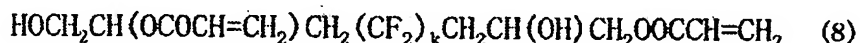
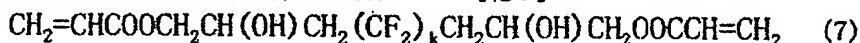
原料仕込み比は前記(a)で得られた反応生成物1molに対し、メタクリロイルイソシアネート4～5mol、好ましくは4～4.4molである。メタクリロイルイソシアネートのイソシア基はカルボニル基に隣接しているため反応性が極めて高く、常温において無触媒で前記反応

の生成物の水酸基と定量的に反応し前記一般式(2)に示す化合物を与える。このため反応生成物は完全に4官能化されたものであり、分離操作を特に必要としない。なお、系中に過剰のメタクリロイルイソシアネートが存在する場合は、 H_2O と反応させて不溶性の固体として容易に除去可能である。

【0015】次に、前記一般式(3)で示される化合物の合成方法について述べる。前記一般式(4)で示される含フッ素ジエポキシドをアクリル酸と開環反応させ、次に前記式(6)で示されるメタクリロキシイソシアネートと反応させることにより、前記一般式(3)で示される化合物が得られる。以下、合成方法についてさらに詳細に説明する。

【0016】(c) 含フッ素ジエポキシドとアクリル酸の反応

原料仕込み比はジエポキシド1molに対し、アクリル酸2.0~10mol、好ましくは2.0~4.0molである。反応温度は40~200℃、好ましくは80~120℃である。反応時間は1~48時間、好ましくは



【0018】(d) 前記反応(c)の生成物とメタクリロイルイソシアネートの反応

原料仕込み比は前記反応(c)の生成物1molに対し、メタクリロイルイソシアネート2~3mol、好ましくは2~2.2molである。上記反応(b)と同様に、反応生成物は完全に4官能化されたものであり、分離操作を特に必要としない。

【0019】本発明の上記含フッ素(メタ)アクリル酸エステルはそのまま架橋重合により硬化させて耐摩耗性、耐擦傷性に優れた塗膜とすることができるが、硬化塗膜にさらに良好な耐擦傷性を付与するために重合性不飽和基を有する化合物を添加することも可能である。重合性不飽和基を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸オリゴエステルブレポリマー類、不飽和二トリル類、不飽和アミド類、不飽和カルボン酸類、不飽和カルボン酸エステル類、カルボン酸ビニルエステル類が挙げられるが、特に(メタ)アクリル酸エステル類が好ましい。(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパント

2~12時間である。触媒としては、例えばトリエチルアミン又はベンジルジメチルアミン等の3級アミン、テトラエチルアンモニウムブロマイド又はテトラメチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。触媒添加量は、反応混合物全量中0.001~5重量%、好ましくは0.01~2.5重量%である。また、反応時の重合防止のために重合禁止剤、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル又はtert-ブチルカタコール等を添加することが望ましい。重合禁止剤の添加量は、反応混合物全量中0.001~2重量%、好ましくは0.005~0.2重量%である。反応生成物は下記式(7)~(9)に示す3種の異性体の混合物である。生成物は触媒や重合禁止剤や過剰のアクリル酸を含むが、これらは各種処理により除去することが可能である。処理としては例えば、炭酸水素ナトリウム水溶液等のアルカリ性水溶液で洗浄する操作が挙げられる。

【0017】

【化5】

トラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

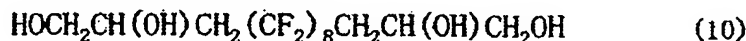
【0020】

【実施例】以下、実施例について具体的に述べるが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0021】<実施例1>攪拌機を備えたフラスコに、含フッ素ジエポキシド $CH_2OCHCH_2(CF_2)_8CH_2CHOCH_2$ を0.01mol、 H_2O を0.2mol、触媒としてNaOHを0.001mol、溶媒としてテトラヒドロフラン20gを仕込み、油浴中100℃で4時間加熱し加水分解反応を行った。続いて溶媒を除去し、生成物をジエチルエーテルに溶解した後、 H_2O を用いて3回洗浄を行い、触媒を除去した。続いてエーテル層に硫酸マグネシウムを加え12時間放置した後、硫酸マグネシウムを濾別、エーテルを除去し、下記式(10)に示した生成物を得た。

【0022】

【化6】

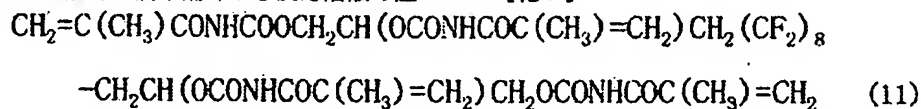


【0023】次に、攪拌機、温度計、滴下漏斗およびガス導入管を備えた三つ口フラスコに、前記生成物をクロロホルム50mlに溶解したものを仕込み、氷温下でメタアクリロイルイソシアナート0.04molをクロロホルム20mlに溶解した溶液を、滴下漏斗から反応溶液の温

度が5℃を超えないように滴下した。滴下終了後氷冷のまま2時間攪拌した後、溶媒を減圧留去し、下記式(11)に示す生成物Aを得た。

【0024】

【化7】



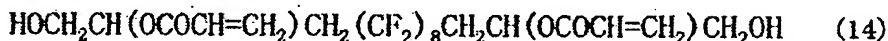
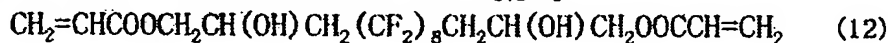
【0025】生成物Aをメチルイソブチルケトンに5重量%となるように溶解した後、開始剤としてイルガキュア184(商品名:チバーガイギー製)を添加し塗液を調製した。この塗液をハードコートされたPET基材に、重合硬化物の反射率が550nmで最低値をとるようにディップコート法により塗布した後、120w/cmの高圧水銀ランプにより紫外線を180秒照射し、硬化塗膜Aを得た。

【0026】<実施例2>攪拌機、温度計、滴下漏斗およびガス導入管を備えた三つ口フラスコに、含フッ素ジエポキシド $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CHO}$

10 H₂を0.01mol、アクリル酸0.03mol、テトラエチルアンモニウムブロマイド0.05g、tert-ブチルカテコール0.05gを仕込み、油浴中で徐々に加熱して95~100℃とし、同温度で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応液を20mlのクロロホルムに溶解し、10%炭酸ナトリウム水溶液で3回、飽和食塩水で3回洗浄した。続いてクロロホルムを減圧留去し、下記式(12)~(14)に示す構造異性体の混合物を得た。

【0027】

【化8】

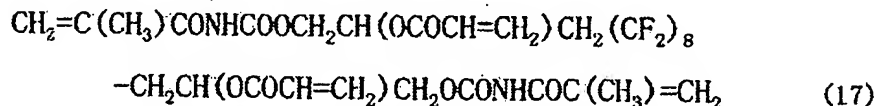
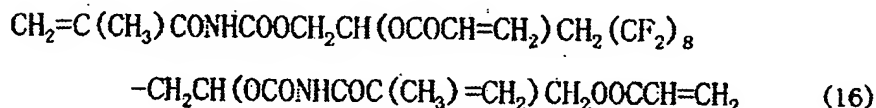
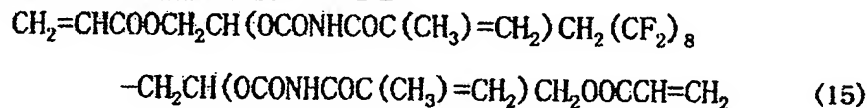


【0028】次に、攪拌機、温度計、滴下漏斗およびガス導入管を備えた三つ口フラスコに、前記式(12)~(14)に示す構造異性体の混合物をクロロホルム50mlに溶解したものを仕込み、氷温下でメタアクリロイルイソシアナート0.02molをクロロホルム10mlに溶解した溶液を、滴下漏斗から反応溶液の温度が5℃を超

えないように滴下した。滴下終了後氷冷のまま2時間攪拌した後、溶媒を減圧留去し、下記式(15)~(17)で示される生成物Bを得た。

【0029】

【化9】



【0030】生成物Bをメチルイソブチルケトンに5重量%になるように溶解した後、開始剤としてイルガキュ

ア１８４（商品名：チバーガイギー製）を添加し塗液を調製した。この塗液を用い、実施例１と同様の方法で、ハードコートされたＰＥＴ基材上に硬化塗膜Ｂを形成した。

【００３１】＜比較例１＞実施例２の中間生成物である前記式（１２）～（１４）に示す構造異性体の混合物をメチルイソブチルケトンに５重量％となるように溶解した後、開始剤としてイルガキュア１８４（商品名：チバーガイギー製）を添加し塗液を調製した。この塗液を用い、実施例１と同様の方法で、ハードコートされたＰＥ

Ｔ基材上に硬化塗膜Ｃを形成した。

【００３２】＜比較例２＞主鎖に環構造を有する従来の含フッ素脂肪族重合体であるサイトップ（商品名：旭硝子製）をパーフルオロオクタンに５重量％となるように溶解し塗液を調製した。この塗液をハードコートされたＰＥＴ基材に、重合硬化後の反射率が最低になるようにディップコート法により塗布した後、８０℃で３０分乾燥させ塗膜Ｄを形成した。実施例１～２および比較例１～２で得られた硬化塗膜Ａ～Ｄについて以下の評価を行った。その評価結果を表１に記す。

【００３３】＜反射率測定＞各硬化塗膜の裏面をツヤ消し黒色塗料でベタ塗りした後、分光光度計（ＵＶ－４０００：日立製作所製）を用い反射率を測定した。スチールウール＃００００を用い、各硬化塗膜の表面を２５０ｇ／

ｃｍ^２の圧力で擦過した後の表面状態の目視判定を行った。判定基準を、下記のＡ、Ｂ、Ｃで表した。Ａ：全く傷がつかない。Ｂ：少々傷が認められる。Ｃ：膜が剥がれ落ちる。

＜鉛筆硬度試験＞鉛筆硬度試験機（モデルＣ２２１Ａ：ヨシミツ精機製）を用い各塗膜の鉛筆硬度試験を行った。

【００３４】

【表１】

	最低反射率(%)	耐擦傷性	鉛筆硬度
実施例１	1.8	A	3H
実施例２	1.5	A	3H
比較例１	1.2	C	B
比較例２	1.1	C	B

【００３５】

【発明の効果】本発明の含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルは合成後の精製が不要であるため、より簡単に得ることが可能である。また、該含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルの架橋重合体は３次元網目構造をとるため、硬化塗膜は高い表面硬度を有し、耐擦傷性、耐摩耗性に優れ、高い表面硬度が要求される反射防止膜や光ファイバーのクラッド等の低屈折率材料として利用可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H050 AB43Y AB44Y AB50Y
2K009 AA02 CC24
4H006 AA01 AA03 AB46 BM10 BM71
BN10 BT12
4J100 AM23P BB10P CA01 CA31
HA53 JA32 JA35